

Summary of the
German patent N°360691
owned by Monsanto

The German patent relates to an improved process which increases the yield of the condensating reaction of a phthalic anhydride with hydroxyphenol derivative. The condensating reaction involves a catalyst which comprises at least an anhydrous aromatic sulfonic acid.

Example 1 discloses the synthesis of phenolphthalein by condensing phthalic anhydride with phenol issuing anhydrous benzene or toluene sulfonic acid.

In example 2, by condensing phthalic anhydride with resorcinol, the claimed process leads to the manufacture of fluorescein which is obtained as a fine red crystalline powder.

Example 3 discloses the synthesis of gallein by condensing phthalic anhydride with pyrogallol.

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN
AM 6. OKTOBER 1922

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

— № 360691 —
KLASSE 12q GRUPPE 19
(M 69592 IV/12q)

Monsanto Chemical Works in St. Louis, V. St. A.

Verfahren zur Herstellung von Phtaleinen.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 9. Juni 1920 ab.

Die Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit in p-Stellung zur Hydroxylgruppe unsubstituierten Phenolen erfolgt bekanntlich unter Abspaltung von Wasser. Bei den meisten Phenolen findet diese Kondensation nur in Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie konzentrierter Schwefelsäure, wasserfreiem Zinkchlorid oder Zinnchlorid, statt. Beim Fortschreiten der Kondensation nimmt die Wasserbildung in gleicher Weise zu, das Wasser verdünnt die Mischung und verzögert oder hindert infolgedessen die Kondensation. Durch diese Verdünnung ist es nicht möglich, die verwendete Menge von Phtalsäureanhydrid mit den Phenolen vollständig zu kondensieren. Bei den bekannten Verfahren werden etwa 20 bis 40 Prozent des Phtalsäureanhydrids wiedergewonnen.

Die Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure, wasserfreiem Zinkchlorid oder Zinnchlorid als kondensierende Mittel besitzt ferner den Nachteil, daß einerseits teerhaltige Nebenprodukte gebildet werden, welche die Reinigung des Phtaleins stören, und daß andererseits unter teilweiser Kondensation Anhydride, wie z. B. Fluoran, entstehen.

Nach der Erfindung lassen sich die Phtaleine nahezu rein und ohne wesentliche Bildung von O-Kondensationsprodukten gewinnen, wenn man als Kondensationsmittel eine wasserfreie aromatische Sulfonsäure oder eine Mischung mit einer solchen Säure verwendet. Das während der Kondensation gebildete Wasser wird durch die wasserfreie aromatische Sulfosäure sehr

leicht gebunden, wodurch die Reaktion bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (140° und darunter) vollständig zu Ende geführt werden kann.

Beispiel 1.

Etwa 50 kg Phtalsäureanhydrid und 100 kg Phenol in einem geeigneten Behälter, vorzugsweise in einem auf der Innenseite verglasten dampfbeheizten Kessel, gemischt und die Mischung auf etwa 80° erhitzt. Wenn das Phtalsäureanhydrid gelöst ist, wird eine wasserfreie aromatische Sulfonsäure (vorzugsweise 100 bis 125 kg Benzol- oder Toluolsulfonsäure) zugefügt und die Mischung gerührt oder bewegt, bis die Sulfonsäure gelöst ist. Die Masse wird dann bei einer Temperatur unter 140° C, vorzugsweise unter 120° C, während einer Dauer von 10 bis 12 Stunden gehalten, nach welcher Zeit die Reaktion gewöhnlich zu Ende geführt ist. Das rohe Phenolphtalein wird mit Wasser gewaschen, um den Phenolüberschuß zu entfernen, hierauf in Ätznatron gelöst, filtriert und mit Säure gefällt, worauf es aus Alkohol umkristallisiert wird. Man erhält auf diese Weise sehr reines Phenolphtalein in einer Menge von 97,5 kg, so daß die Ausbeute 90,5 Prozent der theoretischen Ausbeute von dem benutzten Phtalsäureanhydrid beträgt. Die Reaktionsmischung enthält überschüssiges Phenol. Dieses wird aus dem Wasser wiedergewonnen, mit welchem die Reaktionsmischung behandelt wird. 27 kg Phenol werden zurückgehalten, so daß 73 kg bei der Kondensation

verbraucht werden, welche 97,5 kg Phenolphthalein oder eine Ausbeute von 80,2 Prozent, bezogen auf das Phenol, ergeben.

- Die Wirkung der wasserfreien aromatischen Sulfonsäure kann erhöht werden durch Hindurchführung von trockenem Chlorwasserstoffgas durch die Reaktionsmasse. Dieselbe Wirkung läßt sich erzielen, wenn außer der Sulfonsäure gleichzeitig wasserfreies Zinkchlorid oder irgend-
- 10 ein anderes Metallchlorid zu dem Ansatz hinzugefügt wird. In solchen Fällen wirkt die Menge der Sulfonsäure, welche schon Wasser aufgenommen hat, auf das Zinkchlorid in der Weise, daß sulfonsaures Zink und Salzsäure gebildet wird.
- 15 Letztere wird aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und führt das Reaktionswasser mit fort.

- Die Verwendung von Salzsäure in Verbindung mit Benzol- oder Toluolsulfonsäure ergibt Phenolphthalein in einer Ausbeute von 77,3 Prozent, bezogen auf Phtalsäureanhydrid, und von 69 Prozent, bezogen auf Phenol. Wenn Zinkchlorid in Verbindung mit der Sulfonsäure verwendet wird, beträgt die Ausbeute 91 Prozent, bezogen
- 20 auf Phtalsäureanhydrid, und 79 Prozent, bezogen auf Phenol.

Beispiel 2.

- 50 kg Phtalsäureanhydrid und 75 kg Resorzin werden in einen dampfbeheizten Kessel einge-
- 30 bracht und auf 80° C erhitzt, worauf 100 kg Benzol- oder Toluolsulfonsäure allmählich zugefügt werden. Die Temperatur der Reaktionsmasse wird allmählich auf 120° erhöht und auf
- 35 dieser Höhe 4 Stunden belassen, innerhalb welcher Zeit die Reaktion beendet ist. Die Reaktionsmasse, eine dicke Flüssigkeit, wird in heißes Wasser gegossen, wobei sich Fluoreszein in Form eines feinen, kristallinen roten

2049c

~~pulver~~

Pulvers ausscheidet. Letzteres wird von dem 40 Wasser durch Filtration getrennt, alsdann in Natronlauge gelöst, filtriert und aus der alkalischen Lösung mittels Säure gefällt. 50 kg Phtalsäureanhydrid ergeben 107,5 kg Fluoreszein oder 96 Prozent der theoretischen 45 Ausbeute.

Beispiel 3.

Die Kondensation von Phtalsäureanhydrid und Pyrogallol wird in derselben Weise aus-

50 geführt, wie dies für Fluoreszein beschrieben ist. 50 kg Phtalsäureanhydrid, 85 kg Pyrogallol und 100 kg Benzol- oder Toluolsulfonsäure werden in Reaktion gebracht. Die Reaktionstemperatur beträgt 120° C und die erforderliche Zeit zur Beendigung der Reaktion 55 liegt zwischen 6 bis 8 Stunden. Das Gallein wird nach dem Eingießen in Wasser als ein kristallinisches dunkles Pulver ausgeschieden. 50 kg Phtalsäureanhydrid ergeben 113,5 kg 60 Gallein oder 92 Prozent der theoretischen Ausbeute.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Phtaleinen aus Phtalsäureanhydrid und Phenolen mit unbesetzter p-Stellung zur Hydroxylgruppe, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kondensation bei Temperaturen unter-

65 halb 140° in Gegenwart einer wasserfreien aromatischen Sulfonsäure bewirkt.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man als Kondensationsmittel Gemische aus einer 75 wasserfreien aromatischen Sulfonsäure und gasförmiger Salzsäure oder einem wasserfreien Metallchlorid verwendet.